



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/1809 (43) Date de publication internationale: 29 octobre 1992 (29.10.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00289 (22) Date de dépôt international: 30 mars 1992 (30.03.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/04801 18 avril 1991 (18.04.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : LANG, Gérard [FR/FR]; 44, avenue Lacour, F-95210 Saint-Gratien (FR). JU-NINO, Alex [FR/FR]; 16, rue Docteur-Bergonié, F-93180 Livry-Gargan (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 15, allée des Meuniers, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 29, rue Auguste-Renoir, F-78400 Chatou (FR).		(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBRES WITH AMINOINDOLES HAVING ALKALINE pH, AND COMPOSITIONS THEREFOR		
(54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC DES AMINOINDOLES, A pH BASIQUE, COMPOSITIONS MISES EN ŒUVRE		
<div style="text-align: right;">(I)</div>		
(57) Abstract <p>A method for dyeing keratin fibres wherein a composition containing at least one coupler in a medium suitable for dyeing is applied to said fibres. Said coupler has formula (I), wherein R₁ is hydrogen or alkyl; R₂ and R₃ are hydrogen, alkyl or CO-OR' where R' is alkyl or hydrogen with at least one of groups R₂ and R₃ being hydrogen; R₄ is hydrogen, alkyl, hydroxyalkyl, polyhydroxyalkyl or aminoalkyl; Z₁ and Z₂ are hydrogen, alkyl, hydroxyl, halogen or alkoxy with at least one of groups Z₁ and Z₂ being different from hydrogen. Said composition further contains at least one oxidation dye precursor and at least one oxidizing agent, the pH of the composition applied to the fibres being higher than 7.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques qui consiste à appliquer sur ces fibres une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur de formule (I) où R₁ désigne hydrogène ou alkyle; R₂ et R₃ désignent hydrogène, alkyle, COOR' où R' est alkyle ou hydrogène; au moins l'un des groupes R₂ et R₃ désignant hydrogène; R₄ désigne hydrogène, alkyle, hydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle; Z₁ et Z₂ représentent hydrogène, alkyle, hydroxyle, halogène, alcoxy; au moins l'un des groupes Z₁ et Z₂ est différent d'hydrogène; au moins un précurseur de colorant d'oxydation; au moins un agent oxydant, le pH de la composition appliquée sur les fibres étant supérieur à 7.</p>		

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AT	Austria	FI	Finlandia	ML	Mali
AU	Australia	FR	Francia	MN	Mongolia
BB	Barbados	GA	Gabón	MR	Mauritania
BE	Bélgica	GB	Reino Unido	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NL	Países Bajos
BG	Bulgaria	GR	Grecia	NO	Noruega
BJ	Benin	HU	Hungria	PL	Polonia
BR	Brasil	IE	Irlanda	RO	Rumania
CA	Canadá	IT	Italia	RU	Federación de Rusia
CF	República Centroafricana	JP	Japón	SD	Sudán
CG	Congo	KP	República Popular Democrática de Corea	SE	Suecia
CH	Suiza	KR	República de Corea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Unión Soviética
CM	Camerún	LK	Sri Lanka	TD	Chad
CS	Checoslovaquia	LU	Luxemburgo	TG	Togo
DE	Alemania	MC	Mónaco	US	Estados Unidos de América
DK	Dinamarca	MG	Madagascar		
ES	España				

Procédé de teinture des fibres kératiniques avec des aminoindoles, à pH basique, compositions mises en oeuvre.

5 La présente invention est relative à un nouveau procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, mettant en oeuvre des aminoindoles en association avec des bases d'oxydation et un agent oxydant en milieu basique, aux compositions mises en oeuvre au cours de ce procédé et à de nouveaux composés aminoindoles.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant en milieu alcalin des précurseurs de colorants d'oxydation et en particulier des p-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols appelés généralement "bases d'oxydation".

15 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs encore appelés modificateurs de coloration, choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols et les métadiphénols.

20 La demanderesse vient de découvrir de façon surprenante que l'utilisation de certains composés du type aminoindole associés à des bases d'oxydation, lorsque cette association était appliquée en présence d'un agent oxydant et à pH basique sur les cheveux, conduisait à des colorations présentant une excellente puissance tinctoriale.

Les colorations ainsi obtenues présentent une excellente ténacité à la lumière, aux lavages, à la transpiration et aux intempéries.

30 La présente invention a donc pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur ces fibres d'une composition contenant au moins un aminoindole de formule (I) telle que définie ci-après, d'un précurseur de colorant d'oxydation encore appelé base d'oxydation et d'un agent oxydant, à pH basique.

35 L'invention a également pour objet un agent de teinture à deux

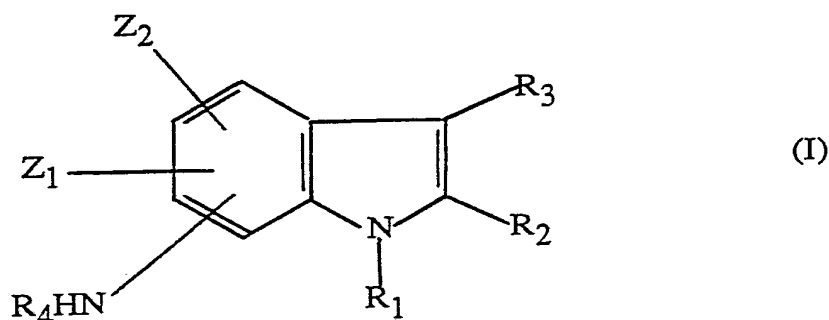
composants, dont l'un des composants comprend l'aminoindole et le précurseur du colorant d'oxydation et l'autre l'agent oxydant, en des quantités telles que le mélange présente un pH basique.

Un autre objet consiste également en des compositions de teinture d'oxydation contenant un précurseur de colorant d'oxydation et l'un de ces composés particuliers comme coupleur.

L'invention a également pour objet la composition prête à l'emploi, contenant les différents agents utilisés pour la teinture, en milieu basique, des cheveux.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur répondant à la formule :



dans laquelle :

R_1 désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 éventuellement ramifié;

R_2 et R_3 , indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ou un groupement $COOR'$, R' étant un radical alkyle en C_1-C_4 ou un atome d'hydrogène;

au moins un des groupements R_2 et R_3 représente un atome d'hydrogène;

R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ou un groupement hydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxy-

alkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₆, dont l'amine peut éventuellement être mono- ou disubstituée par un alkyle en C₁-C₄;

le groupement -NHR₄ pouvant occuper les positions 4, 6 ou 7;

5 Z₁, Z₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, un hydroxyle, un halogène ou un alcoxy en C₁-C₄;

au moins un des groupements Z₁ ou Z₂ est différent d'hydrogène;

et les sels de tous ces composés;

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation;

10 - au moins un agent oxydant;

le pH de la composition appliquée sur les fibres étant supérieur à

7.

Les composés préférés répondant à la formule (I), utilisés conformément à l'invention, sont les suivants :

15 (1) le 4-méthyl 6-aminoindole,

(2) le 5-méthyl 6-aminoindole,

(3) le 7-méthyl 4-aminoindole,

(4) le 3-méthyl 7-éthyl 6-aminoindole,

(5) le 2-méthyl 5-hydroxy 6-aminoindole,

20 (6) le 5,7-diméthyl 6-aminoindole,

(7) le 5,7-diéthyl 6-aminoindole,

(8) le 2-éthoxycarbonyl 5-méthyl 7-aminoindole,

(9) le 2-éthoxycarbonyl 5-chloro 7-aminoindole,

(10) le 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxy 7-aminoindole,

25 (11) le 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxy 7-aminoindole,

(12) le 5-méthoxy 7-(4'-diméthylamino 1'-méthylbutyl) amino-indole,

(13) le 5-méthoxy 7-(4'-diméthylaminobutyl)aminoindole,

(14) le 5-méthoxy 7-(4'-diéthylamino 1'-méthylbutyl)aminoindole,

30 (15) le 5-fluoro 6-aminoindole,

(16) le 5-fluoro 1-sec-butyl 6-aminoindole,

(17) le 5-fluoro 1-n-propyl 6-aminoindole,

(18) le 1-méthyl 2-méthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,

(19) le 2-méthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,

35 (20) le 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,

- (21) le 2-carboxy 5-méthoxy 6-aminoindole,
(22) le 1,2-diméthyl 5-hydroxy 6-aminoindole,
(23) le 2-méthoxycarbonyl 4-méthoxy 6-aminoindole,
(24) le 7-éthyl 4-aminoindole,
5 (25) le 7-éthyl 6-aminoindole,
(26) le 7-éthyl 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole.

Les sels sont choisis plus particulièrement parmi les chlorhydrates ou bromhydrates.

Les composés (1) à (7) et (24) à (26) peuvent être préparés par
10 réduction des dérivés nitrés correspondants. Certains de ces dérivés nitrés sont connus d'après l'article BERGMAN & SAND, Tetrahedron, Vol. 46, N° 17, pages 6085 à 6112, 1990. Les composés nitrés non décrits dans cet article peuvent être obtenus selon le même procédé, c'est-à-dire par action d'un trialkylorthoformiate sur une
15 dialkyl ou trialkyl méta- nitroaniline (l'un des groupements alkyle étant situé en position ortho du groupement amino et para du groupement nitro), en présence d'acide p-toluènesulfonique, puis cyclisation du produit obtenu.

Le 4-méthyl 6-nitroindole et le 5-méthyl 6-nitroindole sont
20 nouveaux.

La réduction du groupement nitro s'effectue selon les procédés classiques de réduction, comme par exemple par réduction avec le fer dans l'acide acétique ou avec le zinc en présence d'alcool et de chlorure d'ammonium, ou bien par hydrogénation catalytique sous
25 pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

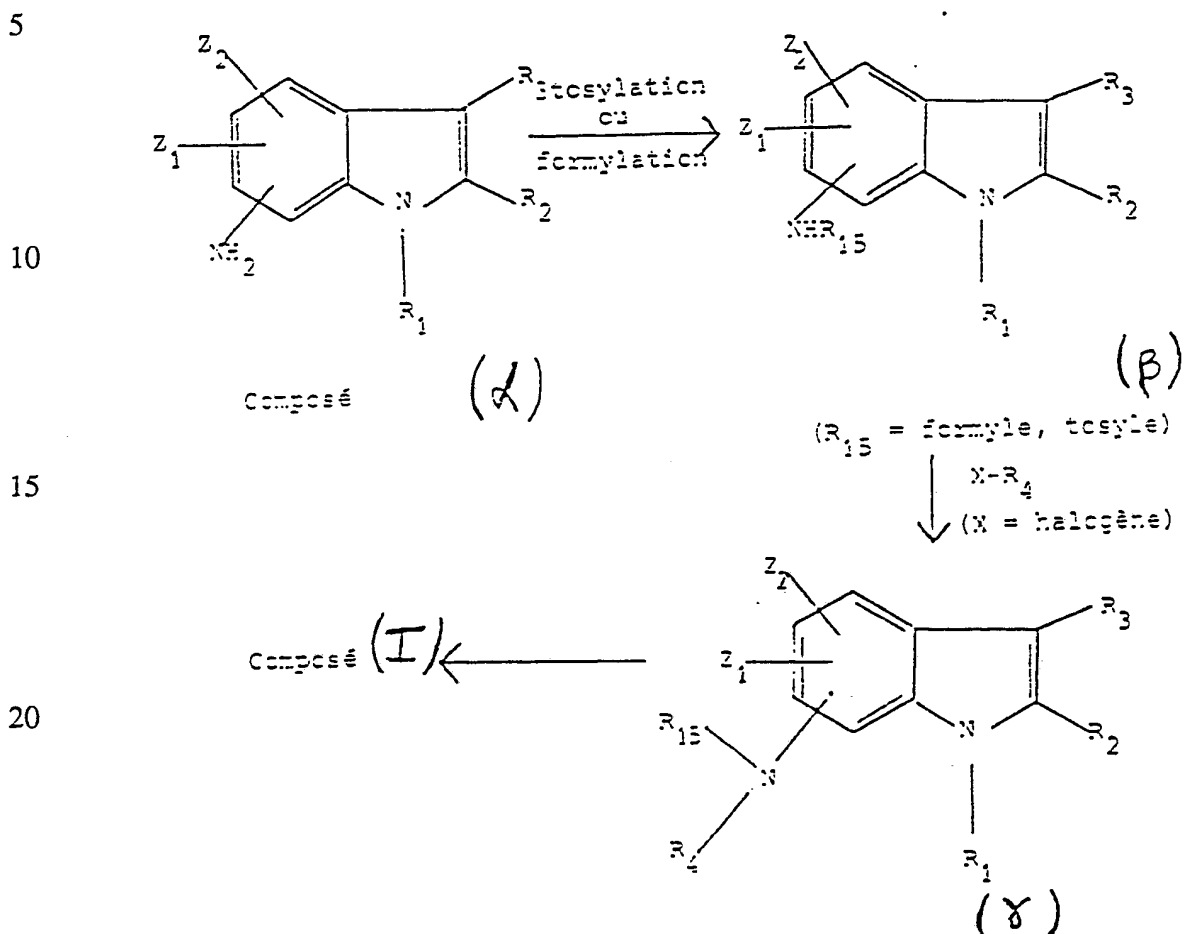
La réduction peut également se faire par transfert d'hydrogène avec un agent de transfert tel que le cyclohexène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

Le catalyseur d'hydrogénation peut être constitué par exemple par
30 du palladium ou du rhodium sur un support, tel que du charbon.

Dans le cas où Z_1 ou $Z_2 = Cl$, la réduction se fait de préférence avec le fer dans l'acide acétique ou avec le zinc en présence d'alcool et de chlorure d'ammonium.

Les composés de formule (I) dans lesquels R_4 est différent d'un
35 atome d'hydrogène, peuvent être préparés selon le procédé suivant.

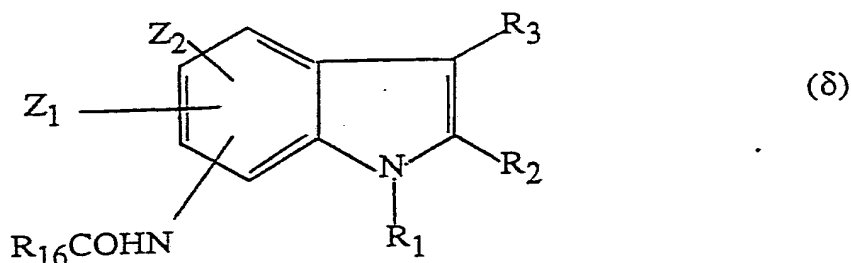
Le composé (I) peut être obtenu à partir du composé ($R_4=H$) par les méthodes de substitution des amines aromatiques, selon le schéma réactionnel :



Par formylation ou tosylation, on obtient le composé (β). Le composé (β) est alkylé dans un deuxième temps par l'halogénure d'alkyle X- R_4 pour obtenir le composé (γ).

Le produit attendu (I) est obtenu par déformylation ou détosylation du composé (β), selon les méthodes conventionnelles.

Le composé (I) peut également être obtenu, lorsque R_4 désigne un groupement alkyle, par réduction du composé (δ) par un hydruure métallique tel que le bromhydruure d'un métal alcalin en présence ou non d'un acide de Lewis tel que l'éthérate de trifluorure de bore.



10 formule dans laquelle R_{16} représente un groupement alkyle en C_1 - C_3 ou un hydrogène.

Le composé (δ) étant obtenu à partir du composé (α) selon les procédés connus d'obtention des groupements alkylcarbonylamino.

15 Parmi les méthodes d'hydroxyalkylation, on peut citer l'action du chloroformiate de β-chloralkyle sur le composé (α) qui permet d'obtenir dans un premier temps le carbamate de β-chloroalkyle correspondant qui, soumis dans un deuxième temps à l'action d'une base minérale forte, permet d'obtenir le composé (I) pour lequel le radical R_4 est un radical β-hydroxyalkyle.

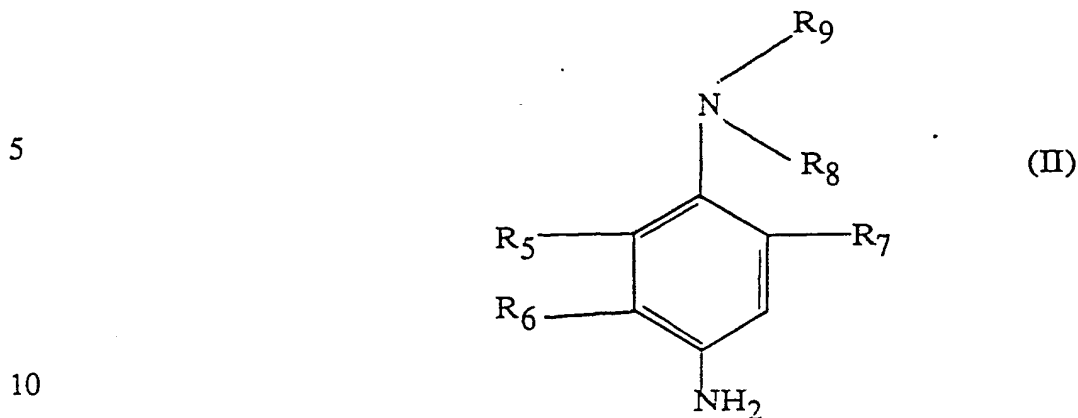
20 Les précurseurs de colorants d'oxydation ou bases d'oxydation sont des composés connus qui ne sont pas des colorants en eux-mêmes et qui forment un colorant par un processus de condensation oxydative, soit sur eux-mêmes, soit en présence d'un coupleur ou modificateur. Ces composés comportent généralement un noyau aromatique portant des groupements fonctionnels, constitués : soit par

25 deux groupements amino; soit par un groupement amino et un groupement hydroxyle; ces groupements étant en position para ou ortho, l'un par rapport à l'autre.

30 Les précurseurs de colorants d'oxydation de type para, utilisés conformément à l'invention, sont choisis parmi les paraphénylènediamines, les bases dites "doubles", les para-amino phénols, les précurseurs hétérocycliques para, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-hydroxy 5-aminopyridine, la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer les composés

répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

15 R₅, R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical carboxy, sulfo, hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;

20 R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamyl alkyle, aminoalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle; ces groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R₈ et R₉ forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R₅ ou R₇ représente un atome d'hydrogène lorsque R₈ et R₉ ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés.

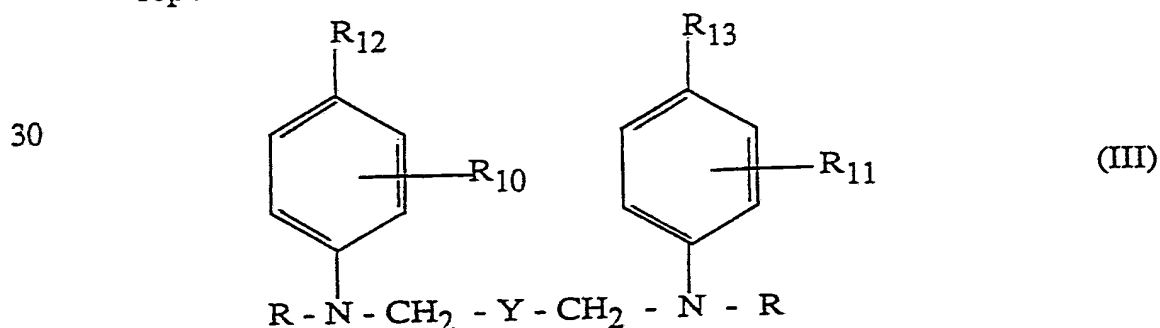
30 Parmi les composés particulièrement préférés répondant à la formule (II), on peut citer la p-phénylènediamine, la 2-méthyl-p-phénylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2,3-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylène

35

diamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β-hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β-hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,carbamylnéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino
 5 N,N-(éthyl,carbamylnéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl)aniline, la
 10 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-mésylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)phényl]morpholine, la
 15 2-hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la sulfoparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)paraphénylène
 20 diamine, la N-(dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-4'-amino-phényl p-phénylènediamine, la N-phényl p-phénylènediamine.

Ces précurseurs de colorants par oxydation de type para peuvent être introduits dans la composition tinctoriale, soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que sous forme de chlorhydrate, de
 25 bromhydrate ou de sulfate.

Les bases dites doubles sont des bis-phénylalkylènediamines, répondant à la formule :



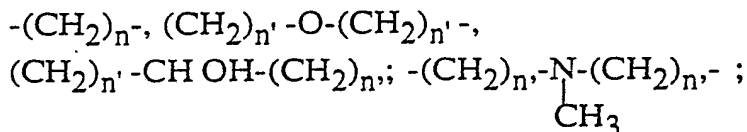
dans laquelle :

R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_{14} , où R_{14} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur;

5 R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représenteront soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alkyle;

R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxy-alkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

10 Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



15

n étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et n' un nombre entier compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

20 Les radicaux alkyle ou alcoxy désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy.

Parmi les composés de formule (III), on peut citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la
25 N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)N,N'-bis(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

Parmi les p-aminophénols, on peut citer le p-aminophénol, le 2-
30 méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl 4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-amino phénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl) 4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol, le 3-méthoxy 4-amino
35 phénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2-méthoxyméthyl 4-amino

phénol, le 2-éthoxyméthyl 4-aminophénol, le 2-β-hydroxyéthoxyméthyl 4-aminophénol.

5 Les précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho sont choisis parmi les orthoaminophénols, comme le 1-amino 2-hydroxy benzène, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène, le 4-acétylamino 1-amino 2-hydroxybenzène et les orthophénylènediamines.

10 L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

15 Le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux, a une valeur supérieure à 7 et est compris de préférence entre 8 et 11. Ce pH est ajusté par l'utilisation d'agents alcalinisants bien connus dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono-, la di- ou la triéthanolamine, ainsi que leurs dérivés ou les hydroxydes de sodium ou de potassium.

20 Les composés de formule (I) sont présents dans la composition appliquée sur les fibres kératiniques, dans des proportions comprises de préférence entre 0,01 et 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions, définies ci-dessus, appliquées dans la teinture des fibres kératiniques, peuvent également contenir en plus des coupleurs hétérocycliques de formule (I), d'autres coupleurs connus en eux-mêmes tels que des métadiphénols, des métaaminophénols, des métaphénylènediamines, des méta N-acylaminophénols, des méta-uréidophénols, des métacarbalcoxyaminophénols, l'α-naphtol, des coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tels que les
30 composés dicétoniques, les pyrazolones, les coupleurs hétérocycliques ou le 4-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole ou le 7-hydroxyindole.

35 Parmi ces coupleurs pouvant être utilisés en plus des coupleurs de formule (I), on peut citer le 2,4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, la résorcine, le monométhyl

éther de résorcine, la 2-méthylrésorcine, le pyrocatechol, le 2-méthyl
5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β -mésylamino
éthyl)aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 2,4-diamino
anisole, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-aminobenzomorpholine, le
5 [2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-amino]-phénoxyéthanol, le 2-amino 4-
N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole, le (2,4-diamino)phényl- β,γ -dihydro-
xypropyléther, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 1,3-diméthoxy
2,4-diaminobenzène, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2,6-diméthyl 3-
aminophénol, le 3,4-méthylènedioxyphénol, la 3,4-méthylènedioxy
10 aniline, la 2-chlororésorcine et leurs sels.

Ces compositions peuvent également contenir des agents tensio-
actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs
mélanges.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les alkylbenzène
15 sulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates
et les sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires tels
que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétyle
pyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement
oxyéthylénés, les acides, les alcools ou les amines polyoxyéthylénés,
20 les alcools ou alcohols polyglycérolés, les alkylphénols
polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates
polyoxyéthylénés.

Les compositions tinctoriales sont généralement aqueuses, mais
elles peuvent également contenir des solvants organiques pour
25 solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles
dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les
alcanols inférieurs en C_2 - C_4 tels que l'éthanol et l'isopropanol, le
glycérol, les glycols ou éthers de glycols, comme le butoxy-2 éthanol,
l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le mono
30 méthyléther du diéthylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyl
éther du propylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme
l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, ou les mélanges de ces
solvants.

La composition appliquée sur les cheveux peut également
35 renfermer des agents épaississants choisis en particulier parmi

l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropyl cellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés, la gomme de xanthane. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

La composition peut également renfermer des agents antioxydants choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique et l'hydroquinone, ainsi que d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables lorsque la composition est destinée à être utilisée pour la teinture des fibres kératiniques humaines, tels que des agents de pénétration, des agents séquestrants, des conservateurs, des tampons, des parfums, etc...

La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture capillaire. Elle peut être conditionnée en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur.

L'invention a également pour objet la composition prête à l'emploi utilisée dans le procédé défini ci-dessus.

Selon une forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, la composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le coupleur répondant à la formule (I) définie ci-dessus et les précurseurs de colorants par oxydation sous forme d'un composant (A) et, d'autre part, une composition renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus sous forme d'un composant (B), et à procéder à leur mélange extemporané avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques, comme indiqué ci-dessus.

La composition appliquée sur les fibres kératiniques résulte d'un mélange de 10 à 90% du composant (A) avec 90 à 10% du composant (B) contenant un agent oxydant.

L'invention a également pour objet un agent de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, essentiellement caractérisé

par le fait qu'il comporte au moins deux composants, l'un des composants étant constitué par le composant (A) défini ci-dessus et l'autre étant constitué par le composant (B) également défini ci-dessus, le pH des composants (A) et (B) étant tel qu'après mélange dans des proportions de 90 à 10% pour le composant (A) et de 10 à 90% pour le composant (B), la composition résultante ait un pH supérieur à 7.

5 Dans cette forme de réalisation, le composant (A) qui renferme au moins le coupleur de formule (I) et un précurseur de colorant d'oxydation, peut avoir un pH compris entre 8 et 12 et peut être ajusté à la valeur choisie au moyen d'agents alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques, tels que l'ammoniaque, les
10 carbonates alcalins, les alcanolamines tels que les mono-, di- et triéthanolamines, ainsi que leurs dérivés ou les hydroxydes de sodium ou de potassium.

Cette composition peut renfermer les différents autres adjuvants mentionnés ci-dessus, notamment des coupleurs différents des
15 coupleurs amino-indoliques, répondant à la formule (I) déjà mentionnée ci-dessus.

L'ensemble des précurseurs de colorants par oxydation ainsi que les coupleurs, sont présents dans des proportions comprises de préférence entre 0,05 et 7% en poids par rapport au poids total du
20 composant (A). La concentration en composés de formule (I) peut varier entre 0,012 et 4% en poids par rapport au poids total du composant (A).

Les agents tensio-actifs sont présents dans le composant (A) dans des proportions de 0,1 à 55% en poids. Lorsque le milieu contient des
25 solvants en plus de l'eau, ceux-ci sont présents dans des proportions comprises entre 0,5 et 40% en poids et en particulier entre 5 et 30% en poids par rapport au poids total du composant (A). Les agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5%, et en particulier entre 0,2 et 3% en poids.
30 Les agents antioxydants mentionnés ci-dessus sont de préférence présents dans le composant (A) dans des proportions comprises entre 0,02 et 1,5% en poids par rapport au poids total du composant (A).

Il peut se présenter sous forme de liquide plus ou moins épaissi,

de lait ou de gel.

5 Cet agent de teinture à deux composants peut être conditionné dans un dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont l'un renferme le composant (A) et le second compartiment renferme le composant (B); ces dispositifs pouvant être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet US-A-4 823 985 de la demanderesse.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation comme coupleurs d'aminoindoles répondant à la formule (I) pour la teinture en milieu basique des fibres kératiniques, en association avec des précurseurs de colorants d'oxydation.

15 Le procédé de teinture de l'invention consiste à appliquer sur les cheveux le mélange obtenu, à le laisser poser pendant 3 à 40 minutes, puis à rincer les cheveux et éventuellement effectuer un shampooing.

20 Il est également possible, conformément à l'invention, d'appliquer séparément une composition contenant le coupleur de formule (I), le précurseur de colorant d'oxydation et l'agent oxydant, de façon à ce que le mélange se formant in-situ au niveau des fibres ait un pH supérieur à 7, comme défini ci-dessus.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION 1

SYNTHESE DU 4-METHYL 6-AMINOINDOLE.

1/SYNTHESE DE LA 2,3-DIMETHYL 5-NITROANILINE.

5

On coule 363 g de 2,3-xylydine dans 1,8 l d'acide sulfurique pur en maintenant la température à 40°C. A cette solution refroidie à 12°C, on ajoute un mélange sulfonitrique (132 ml d'acide nitrique (d=1,52) et 180 ml d'acide sulfurique pur) goutte à goutte en 1 heure, la température ne dépassant pas 15°C. Après 15 minutes, on verse sur 10 6 kg de glace sous agitation.

On essore le précipité beige de sulfate, lave deux fois avec 0,5 l d'eau, puis avec trois fois 0,5 l d'acétone. Le précipité est empâté avec 0,5 l d'acétone, alcalinisé avec de l'ammoniaque puis dilué avec 1,5 l d'eau glacée. Le précipité jaune est essoré, lavé à l'eau puis séché. On 15 obtient un solide jaune possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 110°C.

Analyse élémentaire pour $C_8H_{10}N_2O_2$

20

	C	H	N	O
Calculé	57,83	6,02	16,87	19,28
Trouvé	57,91	6,03	16,78	19,20

2/SYNTHESE DU N-(2,3-DIMETHYL 5-NITROPHENYL) FORMIMIDATE DE METHYLE.

25

On mélange 66,4 g de 2,3-diméthyl 5-nitroaniline, 0,4 l de triméthylorthoformiate et 1,6 g d'acide paratoluènesulfonique et on porte 3 heures au reflux.

30

On verse sur 1 kg de glace, on essore le précipité puis on lave avec deux fois 0,5 l d'eau. Le précipité est redissous dans 0,2 l d'acétate d'éthyle et filtré à chaud. Le solide obtenu après refroidissement est essoré, lavé à l'éther de pétrole et séché.

La cristallisation de l'éther isopropylique conduit à des cristaux blancs possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 108°C.

35

Analyse élémentaire pour $C_{10}H_{12}N_2O_3$

	C	H	N	O
Calculé	57,69	5,81	13,45	23,05
5 Trouvé	57,74	5,84	13,39	23,25

3/SYNTHESE DU 4-METHYL 6-NITROINDOLE.

10 A une solution de N-(2,3-diméthyl 5-nitrophényl)formimidate de méthyle (52 g) dans 0,37 l de diméthylformamide, on ajoute une solution de 31 g d'éthoxylate de potassium, 51 ml d'oxalate d'éthyle et 0,25 l de diméthylformamide. On porte la température du mélange à 40°C pendant 3 heures. Le précipité est essoré, lavé à l'eau. On reprend le précipité dans l'éther isopropylique à chaud puis on filtre.

15 Le filtrat est évaporé puis soumis à une chromatographie sur silice (éluant : heptane/acétate d'éthyle 9/1). On obtient un solide jaune possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 145°C.

Analyse élémentaire pour $C_9H_8N_2O_2$

	C	H	N	O
Calculé	61,36	4,58	15,90	18,16
20 Trouvé	61,30	4,58	15,88	18,20

4/SYNTHESE DU 4-METHYL 6-AMINOINDOLE.

25 On mélange 4,3 g de dérivé nitré préparé à l'étape 3, 20 ml d'éthanol, 9 ml de cyclohexène, 3 ml d'eau et 2,2 g de palladium sur charbon à 10%, puis on porte 2 heures au reflux.

30 On filtre à chaud, lave le catalyseur avec de l'alcool, évapore le filtrat sous vide. Le précipité est repris dans l'éther isopropylique, traité avec du charbon végétal, puis filtré sur célite.

Après évaporation du filtrat, on obtient un solide beige possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 102°C.

Analyse élémentaire pour $C_8H_{10}N_2$

	C	H	N
Calculé	73,97	6,85	19,18
5 Trouvé	73,84	6,99	19,06

EXEMPLE DE PREPARATION 2

10

SYNTHESE DU 4-AMINO 7-METHYLINDOLE.

On utilise le même procédé de réduction du point 4 de l'exemple 1, en utilisant le 4-nitro 7-méthylindole à la place du 4-méthyl 6-nitro indole.

15

On obtient un solide jaune pâle possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : $131^{\circ}C$.

Analyse élémentaire pour $C_8H_{10}N_2$

20

	C	H	N
Calculé	73,97	6,85	19,18
Trouvé	73,95	6,94	19,11

EXEMPLE DE PREPARATION 3

SYNTHESE DU 3-METHYL 6-AMINO 7-ETHYLINDOLE.

5 On porte à 90°C un mélange de 0,5 l d'éthanol à 96°, 0,5 l d'acide acétique glacial et 100 g de fer pur réduit à l'hydrogène. On ajoute par portion 51 g de 3-méthyl 6-nitro 7-éthylindole en 15 minutes.

Après 2 heures à 95°C, on filtre les boues ferriques, le filtrat est refroidi et dilué par trois volumes d'eau. On extrait avec trois fois 0,5 l d'acétate d'éthyle, les phases organiques sont lavées, séchées et évaporées. Le résidu est repris dans l'acétate d'éthyle, traité avec du charbon végétal, filtré et refroidi.

10 Le précipité beige clair est essoré, lavé à l'acétate d'éthyle. Le solide est dissous dans 0,1 l d'eau, alcalinisé avec de l'ammoniaque, une huile précipite puis se solidifie. Le précipité est filtré puis lavé jusqu'à la neutralité puis séché. On obtient un solide blanc possédant les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 106°C.

Analyse élémentaire pour $C_{11}H_{14}N_2$

20		C	H	N
	Calculé	75,82	8,10	16,08
	Trouvé	76,01	8,10	16,06

EXEMPLE DE PREPARATION 4

SYNTHESE DU 6-AMINO 7-ETHYLINDOLE.

A/PREPARATION DE LA 7-ETHYLINDOLINE

5

On prépare une solution de 145 g de 7-éthylindole dans 1,45 l de diméthoxyéthane. Sous azote, on ajoute 49,6 g de borohydrure de sodium puis on additionne sous agitation 854 g d'acide trichloro-acétique en 1 heure, en maintenant la température réactionnelle à 20°C, à l'aide d'un bain à carboglace.

10

Après 2 heures d'agitation à la température ambiante, on verse sous agitation dans 2 litres de soude à 15% glacée. On ajoute 2 litres d'eau puis on extrait la phase aqueuse avec trois fois 0,4 l d'éther isopropylique. Les phases organiques sont lavées, séchées sur sulfate de sodium puis filtrées. Le filtrat est évaporé pour conduire à 150 g d'huile (rendement quantitatif).

15

B/SYNTHESE DU 6-NITRO 7-ETHYLINDOLINE

20

a) On coule 147 g de 7-éthylindoline précédemment synthétisée dans 0,45 l d'acide sulfurique à 98% en maintenant la température à 10°C. On mélange 42 ml d'acide nitrique à 100% et 120 ml d'acide sulfurique à 98%. On ajoute le mélange sulfonitrique goutte à goutte en 1 heure en maintenant la température de la réaction en-dessous de 5°C. Après 1 heure à cette température, on verse sur 4 kg de glace. On neutralise à l'aide d'ammoniaque concentrée sous agitation, en contrôlant la température vers 10°C. On extrait avec trois fois 0,4 l d'acétate d'éthyle, les phases organiques sont lavées, séchées sur sulfate de sodium, puis évaporées.

25

30

b) L'huile obtenue est dissoute dans 0,3 l d'acide chlorhydrique 12N, il y a apparition d'un précipité, celui-ci est essoré. Ce solide est lavé à l'éthanol puis à l'éther de pétrole. On reprend ce solide dans 0,3 l d'eau glacée, puis on amène la solution à pH basique à l'aide d'ammoniaque concentrée, il y a formation d'un précipité jaune; celui-ci est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide.

c) On dissout le solide dans 0,6 l d'éther isopropylique, on ajoute

30 g de charbon végétal CECA L2S et 10 g de sulfate de soude. Après filtration, la phase organique est évaporée à sec. L'huile orange est versée dans 0,3 l d'éther de pétrole. Le précipité orange est essoré puis séché.

- 5 On obtient 82 g de 6-nitro 7-éthylindoline.
 Point de fusion : 50°C
 Rendement : 43%

C/PREPARATION DU 6-AMINO 7-ETHYLINDOLE

- 10 On dissout 38,4 g de 6-nitro 7-éthylindoline dans 120 ml d'éthanol absolu auxquels on ajoute 19,2 g de palladium sur charbon à 10% (humide à 50%), puis on porte pendant 2 heures au reflux. On filtre, on lave le catalyseur avec 100 ml d'éthanol, puis les phases organiques sont évaporées sous vide. L'extrait sec est repris dans 0,4 l d'éther isopropylique au reflux avec 3 g de charbon végétale. On filtre, sèche
- 15 les phases organiques sur sulfate de sodium puis évapore à sec. Le solide est cristallisé dans 40 ml d'éther isopropylique. Les cristaux blancs sont essorés, séchés, pour obtenir :

- 25 g
- 20 Point de fusion : 108°C
 Rendement : 78%

EXEMPLE DE PREPARATION 5

SYNTHESE DE LA 4-AMINO 7-ETHYLINDOLE

A/SYNTHESE DE LA 4-NITRO 7-ETHYLINDOLINE

5 a) On coule 147 g de 7-éthylindoline précédemment synthétisée dans 0,45 l d'acide sulfurique à 98% en maintenant la température à 10°C. On mélange 42 ml d'acide nitrique à 100% et 120 ml d'acide sulfurique à 98%. On ajoute le mélange sulfonitrique goutte à goutte en 1 heure en maintenant la température de la réaction en-dessous de 5°C. Après 1 heure à cette température, on verse sur 4kg de glace. On neutralise à l'aide d'ammoniaque concentrée sous agitation, en contrôlant la température vers 10°C. On extrait avec trois fois 0,4 l d'acétate d'éthyle, les phases organiques sont lavées, séchées sur sulfate de sodium, puis évaporées.

15 b) L'huile obtenue est dissoute dans 0,3 l d'acide chlorhydrique 12N, il y a apparition d'un précipité, celui-ci est essoré. Ce solide est lavé à l'éthanol puis à l'éther de pétrole. On reprend ce solide dans 0,3 l d'eau glacée puis on amène la solution à pH basique à l'aide d'ammoniaque concentrée, il y a formation d'un précipité jaune; celui-ci est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide.

20 c) La phase chlorhydrique obtenue en b) est diluée par 0,5 kg de glace puis amenée à pH basique à l'aide d'ammoniaque concentrée. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'eau, lavé avec deux fois 60 ml d'éther isopropylique et enfin séché.

25 Rendement : 15%
Point de fusion : 68°C

B/PREPARATION DU 4-AMINO 7-ETHYLINDOLE

30 La 4-nitro 7-éthylindoline est réduite de la même manière que la 6-nitro 7-éthylindoline. On obtient 6 g d'indole recristallisé d'un mélange d'acétate d'éthyle/éther isopropylique (1/3).

Point de fusion : 123°C
Rendement : 75%

EXEMPLE DE PREPARATION 6

PREPARATION DU 6(BETACHLOROETHYLURETHAN)-7-ETHYLINDOLE

5 On coule 8 g de betachloroformiate dans une suspension de 8 g de 6-amino 7-éthylindole, 5,5 g de carbonate de calcium dans 24 ml de dioxane au reflux en 30 minutes. On verse sur de la glace puis on acidifie le milieu. On essore le précipité, lave à l'eau puis on le sèche. On obtient 13 g de composé blanc.

10 Point de fusion : 132°C
Rendement : 98%

EXEMPLE DE PREPARATION 7

PREPARATION DU 3-(7-ETHYL-1H-INDOL-6-YL)-OXAZOLIDIN-2-ONE

15 On porte au reflux un mélange de 8 g de l'urethane précédent, 8 ml d'éthanol à 96° et de 24 ml de soude 4N pendant 15 minutes. On verse sur glace, on essore le précipité, on lave à l'eau, à l'alcool puis à l'éther de pétrole. Après séchage, on obtient 6,6 g.

20 Point de fusion : 248°C
Rendement : 96%

EXEMPLE DE PREPARATION 8

PREPARATION DU 7-ETHYL 6-N, β -HYDROXYETHYLAMINO-INDOLE

25 On ajoute 12,2 g de l'oxazolidone précédente à 50°C à un mélange de 31,5 g d'hydroxyde de potassium, 8 ml d'eau, 70 ml d'éthanol. Après 20 minutes au reflux, on verse sur 400 g de glace, on amène à pH 5 avec de l'acide acétique. On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à pH 30 7,5-8. On obtient un précipité blanc. Celui-ci est lavé à l'eau et séché. L'extraction des eaux-mères donne 1,6 g supplémentaire. Le tout est cristallisé dans un mélange acétate d'éthyle/éther isopropylique (1/3). On obtient 8,9 g.

35 Point de fusion : 105°C
Rendement : 82%

EXEMPLE DE TEINTURE 1

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-méthyl 6-aminoindole	0,365 g
5	- Paraphénylènediamine	0,27 g
	- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 4 par la Société RHONE POULENC	12,0 g
10	- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination CEMULSOL NP 9 par la Société RHONE POULENC	15,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	1,5 g
15	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	1,5 g
	- Propylèneglycol	6,0 g
	- Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous la dénomination TRILON B	0,12 g
20	- Ammoniaque à 22° Bé	11,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 9,8	

25 Au moment de l'emploi, on ajoute 90 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange dont le pH est égal à 9,7 est appliqué 30 minutes à 30°C sur cheveux naturels; il leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration châtain cuivré.

EXEMPLE DE TEINTURE 2

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 3-méthyl 7-éthyl 6-aminoindole	0,435 g
5	- Sulfate de N,N-di(β-hydroxyéthyl)para-phénylènediamine	0,672 g
	- 2-butoxyéthanol	10,0 g
	- Alcool cétylstéarylique vendu sous la dénomination ALFOL C 16/18 par la Société CONDEA	8,0 g
10	- Cétyl stéaryl sulfate de sodium vendu sous la dénomination CIRE DE LANETTE E par la Société HENKEL	0,5 g
	- Huile de ricin éthoxylée vendue sous la dénomination CEMULSOL B par la Société RHONE POULENC	1,0 g
15	- Diéthanolamide oléique	1,5 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique, vendu sous la dénomination MASQUOL DTPA par la Société PROTEX	2,5 g
20	- Ammoniaque à 22° Bé	11,0 g
	- Eau	qsp 100,0 g
	- pH = 10	

25

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange dont le pH est égal à 9,7 est appliqué 25 minutes à 30°C sur cheveux naturels; il leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration bronze gris.

EXEMPLE DE TEINTURE 3

On prépare le mélange tinctorial suivant :

- | | | |
|----|---|-------------|
| | - 2-méthyl 5-hydroxy 6-aminoindole | 0,405 g |
| 5 | - Paraaminophénol | 0,272 g |
| | - Alcool cétylstéarylique vendu sous la
dénomination ALFOL C 16/18 par la
Société CONDEA | 19,0 g |
| 10 | - 2-octyldodécanol vendu sous la
dénomination EUTANOL G par la
Société HENKEL | 4,5 g |
| | - Alcool cétylstéarylique à 15 moles
d'oxyde d'éthylène, vendu sous la
dénomination MERGITAL C.S. par la
Société HENKEL | 2,5 g |
| 15 | - Lauryl sulfate d'ammonium | 10,0 g |
| | - Polymère cationique présentant le motif
récurrent suivant : | 4,0 g |
| 20 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \text{Cl}^- \qquad \text{Cl}^- \end{array} \right]$ | |
| | - Alcool benzylique | 2,0 g |
| | - Ammoniaque à 22° Bé | 11,0 g |
| 25 | - Acide éthylène diamine tétracétique vendu
sous la dénomination TRILON B | 1,0 g |
| | - Solution de bisulfite de sodium à 35° Bé | 1,2 g |
| | - Eau | qsp 100,0 g |
| | - pH = 10,3 | |

30

Au moment de l'emploi, on ajoute 80 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange dont le pH est égal à 9,4 est appliqué 20 minutes à 30°C sur cheveux décolorés; il leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration beige foncé.

	EXEMPLES	4	5	6
	7-éthyl 6-amino indole	0,64	0,32	-
5	7-éthyl 6 N-B-hydroxyéthylaminoindole	-	-	0,41
	p-phénylènediamine	-	0,22	0,22
	p-aminophénol	0,44	-	-
10	Octyldodécanol vendu sous la dénomination "EUTANOL G" par HENKEL	8	8	8
	Acide oléique	20	20	20
	Lauryléther sulfate de mono-éthanolamine	3	3	3
	Alcool éthylique	10	10	10
15	Alcool butylique	10	10	10
	Alcool cétylstéarylique à 33 moles d'oxyde d'éthylène.	2,4	2,4	2,4
20	Polymère cationique constitué de motifs $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_6 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \end{array} \right]$	3,7	3,7	3,7
	Monoéthanolamine	7,5	7,5	7,5
25	Diéthanolamide d'acide linoléique	8	8	8
	Ammoniaque à 20% NH ₃	10,2	10,2	10,2
	Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	1,3	1,3	1,3
30	Hydroquinone	0,15	0,15	0,15
	1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,2	0,2	0,2
	Eau déminéralisée qsp	100	100	100

	EXEMPLES	7	8	9
	5, 7-diméthyl 6-amino indole	0,32	-	-
5	5-méthyl 6-amino indole	-	0,31	-
	5, 7-diméthyl 6-amino indole	-	-	0,33
	para phénylène diamine	0,22	0,22	0,22
10	Octyldodécanol vendu sous la dénomination "EUTANOL G" par HENKEL	8	8	8
	Acide oléique	20	20	20
	Lauryléther sulfate de mono-éthanolamine	3	3	3
	Alcool éthylique	10	10	10
15	Alcool butylique	10	10	10
	Alcool cétylstéarylique à 33 moles d'oxyde d'éthylène	2,4	2,4	2,4
20	Polymère cationique constitué de motifs $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_6 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{Cl}^- \end{array} \right]$	3,7	3,7	3,7
	Monoéthanolamine	7,5	7,5	7,5
25	Diéthanolamide d'acide linoléique	8	8	8
	Ammoniaque à 20% NH ₃	10,2	10,2	10,2
	Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	1,3	1,3	1,3
30	Hydroquinone	0,15	0,15	0,15
	1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,2	0,2	0,2
	Eau déminéralisée qsp	100	100	100
	pH	10	10,1	9,9

Au moment de l'emploi, les compositions sont mélangées à un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes dont le pH est égal à 3 le pH du mélange est égal à 9,4 - 9,5.

5 Le mélange est appliqué pendant 30 minutes sur cheveux gris naturels. Après rinçage et lavage, les cheveux sont colorés en :

Exemple 4 : blond très clair doré cuivré

Exemple 5 : blond clair cuivré

Exemple 6 : blond clair doré acajou

10 Exemple 7 : blond clair cuivré

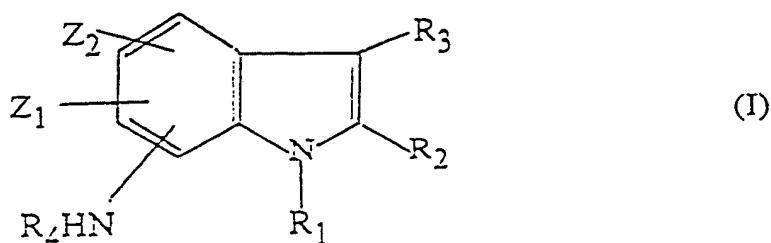
Exemple 8 : blond clair cuivré légèrement acajou

Exemple 9 : blond clair cuivré

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques humaines, en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur répondant à la formule :



dans laquelle :

R₁ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié;

R₂ et R₃ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupement COOR' où R' désigne un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'hydrogène;

au moins un des radicaux R₂ et R₃ désigne un atome d'hydrogène;

R₄ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ ou un groupement hydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine peut éventuellement être mono- ou disubstituée par un alkyle en C₁-C₄;

le groupement -NHR₄ pouvant occuper les positions 4, 6 ou 7;

Z₁, Z₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, un hydroxyle, un halogène ou un alcoxy en C₁-C₄;

au moins un des groupements Z₁ ou Z₂ est différent d'hydrogène;

et les sels de tous ces composés;

- au moins un précurseur de colorant d'oxydation;

- au moins un agent oxydant;

le pH de la composition appliquée sur les fibres étant supérieur à

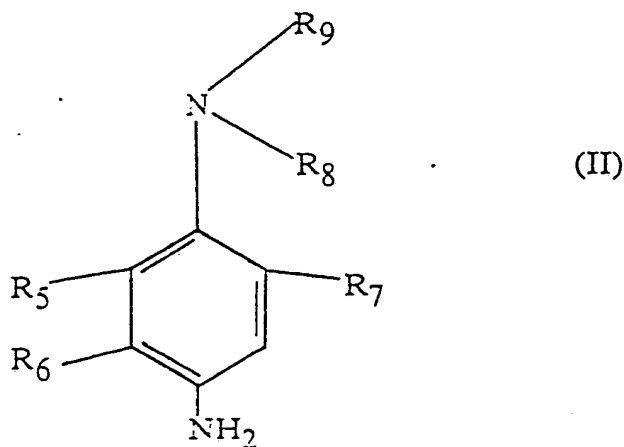
- le 4-méthyl 6-aminoindole,
le 5-méthyl 6-aminoindole,
le 7-méthyl 4-aminoindole,
le 3-méthyl 7-éthyl 6-aminoindole,
5 le 2-méthyl 5-hydroxy 6-aminoindole,
le 5,7-diméthyl 6-aminoindole,
le 5,7-diéthyl 6-aminoindole,
le 2-éthoxycarbonyl 5-méthyl 7-aminoindole,
le 2-éthoxycarbonyl 5-chloro 7-aminoindole,
10 le 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxy 7-aminoindole,
le 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxy 7-aminoindole,
le 5-méthoxy 7-(4'-diméthylamino 1'-méthylbutyl)aminoindole,
le 5-méthoxy 7-(4'-diméthylaminobutyl)aminoindole,
le 5-méthoxy 7-(4'-diéthylamino 1'-méthylbutyl)aminoindole,
15 le 5-fluoro 6-aminoindole,
le 5-fluoro 1-sec-butyl 6-aminoindole,
le 5-fluoro 1-n-propyl 6-aminoindole,
le 1-méthyl 2-méthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,
le 2-méthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,
20 le 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxy 6-aminoindole,
le 2-carboxy 5-méthoxy 6-aminoindole,
le 1,2-diméthyl 5-hydroxy 6-aminoindole,
le 2-méthoxycarbonyl 4-méthoxy 6-aminoindole,
le 7-éthyl 6-aminoindole,
25 le 7-éthyl 4-aminoindole,
le 7-éthyl 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole,
et les sels de ces composés.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait
que les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les
30 paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les précurseurs
hétérocycliques para, les bases doubles.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les
paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés répondant à
la formule :

5

10



dans laquelle :

15

R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical carboxy, sulfo, hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;

20

R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, aminoalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle; ces groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_8 et R_9 forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_5 ou R_7 représente un atome d'hydrogène lorsque R_8 et R_9 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés.

25

30

35

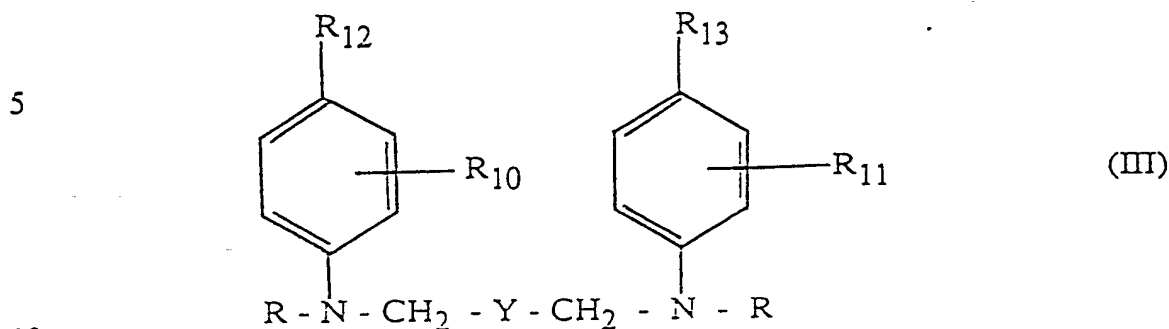
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi la p-phénylènediamine, la 2-méthyl-p-phénylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2,3-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxy-paraphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la 3-

méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,carbamylnméthyl)aniline,
 5 la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,carbamylnméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-
 10 amino N-(β -méthoxyéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N- (éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl) aniline, la 3-méthyl
 15 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)phényl]-morpholine, la N-[(4'-amino)phényl]pipéridine, la 2-hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la sulfoparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl
 20 paraphénylènediamine, la N,N(éthyl, β -hydroxyéthyl)paraphénylène diamine, la N-(dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-4'-amino-phényl p-phénylènediamine, la N-phényl p-phénylènediamine, sous forme de base libre ou de sels.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les
 25 les p-aminophénols, sont choisis parmi le p-aminophénol, le 2-méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl 4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-amino
 30 phénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl) 4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol, le 3-méthoxy 4-amino phénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2-méthoxyméthyl 4-amino phénol, le 2-éthoxyméthyl 4-aminophénol, le 2- β -hydroxyéthoxyméthyl 4-aminophénol.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les
 35 bases dites doubles sont choisies parmi les bis-phénylalkylène

diamines de formule :



dans laquelle :

R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_{14} , où R_{14} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur;

R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit des groupements alkyle;

R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, hydroxy-alkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants : $-(CH_2)_n-$; $(CH_2)_{n'}-O-(CH_2)_{n'}-$; $(CH_2)_{n'}-CHOH-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_n-$; $-N(CH_3)-(CH_2)_{n'}-$;

n est un nombre entier compris entre 0 et 8 et n' un nombre entier compris entre 0 et 4, ainsi que leurs sels d'addition avec des acides.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la base dite double est choisie parmi les composés suivants : le N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol, la N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N' -bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N' -bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N' -bis(éthyl) N,N' -bis(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

9. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont des précurseurs de

colorants d'oxydation de type ortho choisis parmi les ortho-aminophénols et les orthophénylènediamines.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques est compris entre 8 et 11.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que la composition utilisée pour la teinture des fibres kératiniques contient en plus des coupleurs hétérocycliques de la famille des aminoindoles de formule (I), d'autres coupleurs choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les méta N-acylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphтол, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif choisis parmi les composés dicétoniques et les pyrazolones, les coupleurs hétérocycliques ou le 4-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole ou le 7-hydroxyindole.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2,4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, la résorcine, le monométhyléther de résorcine, la 2-méthylrésorcine, le pyrocatéchol, le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β -mésylaminoéthyl)aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 2,4-diaminoanisole, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-amino-benzomorpholine, le [2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-amino]-phénoxyéthanol, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole, le (2,4-diamino)phényl- β , γ -dihydroxypropyléther, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 1,3-diméthoxy 2,4-diaminobenzène, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2,6-diméthyl 3-aminophénol, le 3,4-méthylènedioxyphénol, la 3,4-méthylènedioxyaniline, la 2-chlororésorcine et leurs sels.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13,

caractérisé par le fait que la composition contient des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges; des agents épaississants, des agents anti-oxydants et/ou tout autre adjuvant cosmétiquement acceptable.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant choisi parmi les alcanols inférieurs en C_2-C_4 , le glycérol, les glycols, les éthers de glycols, les alcools aromatiques ou leurs mélanges.

10 16. Agent de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux composants : un composant (A) constitué par une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un coupleur amino indolique répondant à la formule (I) tel que défini dans la
15 revendication 1 ou 2 et un précurseur de colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 9, un composant (B) constitué par une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le pH des composants (A) et (B) étant tel qu'après mélange dans des proportions de 90 à 10%
20 pour le composant (A) et de 10 à 90% pour le composant (B), la composition résultante ait un pH supérieur à 7.

 17. Agent selon la revendication 16, caractérisé par le fait que le composant (A) a un pH compris entre 8 et 12.

 18. Agent selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait
25 que le composant (A) contient les précurseurs de colorants par oxydation ainsi que les coupleurs dans des proportions comprises entre 0,05 et 7% en poids par rapport au poids total du composant (A).

 19. Agent selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait que la concentration en composé de formule (I)
30 est comprise entre 0,012 et 4% en poids par rapport au poids total du composant (A).

 20. Agent selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé par le fait que le composant (A) contient des agents tensio-actifs dans des proportions de 0,1 à 55% en poids, des solvants en plus
35 de l'eau dans des proportions comprises entre 0,5 et 40% en poids, des

agents épaississants dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, des agents antioxydants dans des proportions comprises entre 0,02 et 1,5% en poids, et/ou tout autre adjuvant cosmétiquement acceptable.

5 21. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte une première étape consistant à stocker un agent de teinture tel que défini dans l'une
10 quelconque des revendications 16 à 21 et à procéder avant application au mélange des composants (A) et (B) dans des proportions de 10 à 90% pour le composant (A) et de 90 à 10% pour le composant (B), de façon à obtenir une composition ayant un pH supérieur à 7 et d'appliquer ce mélange immédiatement après préparation sur les fibres kératiniques.

15 22. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont un premier compartiment renferme le composant (A) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 16 à 20, et le second compartiment renferme le composant (B) tel que défini dans la revendication 16.

20 23. Dispositif selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'il est équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité des composants (A) et (B).

25 24. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux la composition et qu'on la laisse poser pendant 3 à 40 minutes, que l'on rince les cheveux et qu'on procède éventuellement à un shampooing avant un nouveau rinçage et séchage.

30 25. Utilisation comme coupleurs des composés amino indoliques répondant à la formule (I) tels que définis dans la revendication 1 ou 2 pour la teinture en milieu basique des fibres kératiniques, en association avec des précurseurs de colorants d'oxydation.

26. Composition de teinture de fibres kératiniques, prête à l'emploi, telle que mise en oeuvre dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

35 27. Composition selon la revendication 26, contenant le composé

de formule (I) dans des proportions de 0,01 à 3,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ A 61 K 7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ A 61 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP, A, 0424261 (L'OREAL) 24 April 1991, see claims	1-27
X,P	EP, A, 0465340 (L'OREAL) 8 January 1992, see abstract, see page 3, line 53 - line 55	1-27
X,P	EP, A, 0462883 (L'OREAL) 27 December 1991, see page 3, line 31 - line 32, see page 3, line 43	1-27
X,P	EP, A, 0465339 (L'OREAL) 8 January 1992 see abstract	1-27
X	EP, A, 0414585 (L'OREAL) 27 February 1991 see page 2.	1-2,4-5
A	GB, A, 2205329 (L'OREAL) 7 December 1988 see page 5, line 6 - line 8	1,10-11
	./.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1992 (10.06.92)

Date of mailing of the international search report

30 June 1992 (30.06.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4013404 (PARENT R.A. ET AL) 22 March 1977 see column 3, line 41 - line 48	1,10-11
A	FR, A, 2626771 (L'OREAL) 11 August 1989 see the whole document	1-27
A	EP, A, 0348280 (L'OREAL) 27 December 1989 see abstract	1-27
A	EP, A, 0271186 (REPLIGEN CORPORATION) 15 June 1988 see abstract	1-27
A,P	EP, A, 0425345 (L'OREAL) 2 May 1991 see abstract	1-27

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200289
SA 58807

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0424261	24-04-91	AU-A- 6479190	26-04-91
		CA-A- 2028236	21-04-91
		CN-A- 1051670	29-05-91
		JP-A- 3193725	23-08-91
EP-A-0465340	08-01-92	FR-A- 2664304	10-01-92
		AU-A- 8015991	09-01-92
		CA-A- 2046035	06-01-92
EP-A-0462883	27-12-91	FR-A- 2663651	27-12-91
		AU-A- 7917691	02-01-92
		CA-A- 2045255	22-12-91
EP-A-0465339	08-01-92	FR-A- 2664305	10-01-92
		AU-A- 8015891	09-01-92
		CA-A- 2046034	06-01-92
EP-A-0414585	27-02-91	FR-A- 2649886	25-01-91
		CA-A- 2021719	22-01-91
		JP-A- 3058916	14-03-91
		US-A- 5096455	17-03-92
GB-A-2205329	07-12-88	LU-A- 86899	19-01-89
		AU-B- 618735	09-01-92
		AU-A- 1660688	01-12-88
		BE-A- 1001113	18-07-89
		BE-A- 1001114	18-07-89
		CH-A- 672731	29-12-89
		CH-A- 672732	29-12-89
		DE-A- 3817687	15-12-88
		DE-A- 3817710	15-12-88
		FR-A- 2615730	02-12-88
		FR-A- 2615731	02-12-88
		GB-A, B 2205111	30-11-88
		JP-A- 1110613	27-04-89
		JP-A- 64003111	06-01-89
		NL-A- 8801318	16-12-88
		US-A- 4985955	22-01-91
US-A-4013404	22-03-77	None	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9200289
SA 58807

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2626771	11-08-89	LU-A- 87128	20-09-89
		BE-A- 1001500	14-11-89
		CH-A- 677874	15-07-91
		DE-A- 3903725	17-08-89
		GB-A, B 2215742	27-09-89
		JP-A- 1252673	09-10-89
		NL-A- 8900316	01-09-89
		US-A- 5021067	04-06-91
EP-A-0348280	27-12-89	LU-A- 87256	28-02-90
		JP-A- 2041366	09-02-90
EP-A-0271186	15-06-88	US-A- 4776857	11-10-88
		JP-B- 3025404	05-04-91
		JP-A- 63183521	28-07-88
EP-A-0425345	02-05-91	FR-A- 2653332	26-04-91
		FR-A- 2659552	20-09-91
		AU-A- 6479090	26-04-91
		CA-A- 2028046	21-04-91
		CN-A- 1051669	29-05-91
		JP-A- 3193724	23-08-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00289

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">CIB 5 A61K7/13</div>		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X,P	EP,A,0 424 261 (L'OREAL) 24 Avril 1991 voir revendications ---	1-27
X,P	EP,A,0 465 340 (L'OREAL) 8 Janvier 1992 voir abrégé voir page 3, ligne 53 - ligne 55 ---	1-27
X,P	EP,A,0 462 883 (L'OREAL) 27 Décembre 1991 voir page 3, ligne 31 - ligne 32 voir page 3, ligne 43 ---	1-27
X,P	EP,A,0 465 339 (L'OREAL) 8 Janvier 1992 voir abrégé ---	1-27
X	EP,A,0 414 585 (L'OREAL) 27 Février 1991 voir page 2 ---	1-2,4-5
A	GB,A,2 205 329 (L'OREAL) 7 Décembre 1988 voir page 5, ligne 6 - ligne 8 ---	1,10-11
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
10 JUIN 1992	30 JUN 1992	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴			(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)	
Catégorie ^o	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸		
X	US,A,4 013 404 (PARENT R.A. ET AL) 22 Mars 1977 voir colonne 3, ligne 41 - ligne 48 ----	1,10-11		
A	FR,A,2 626 771 (L'OREAL) 11 Août 1989 voir le document en entier ----	1-27		
A	EP,A,0 348 280 (L'OREAL) 27 Décembre 1989 voir abrégé ----	1-27		
A	EP,A,0 271 186 (REPLIGEN CORPORATION) 15 Juin 1988 voir abrégé ----	1-27		
A,P	EP,A,0 425 345 (L'OREAL) 2 Mai 1991 voir abrégé ----	1-27		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200289
SA 58807

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/06/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 10/06/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP-A-0424261	24-04-91	AU-A-	6479190	26-04-91
		CA-A-	2028236	21-04-91
		CN-A-	1051670	29-05-91
		JP-A-	3193725	23-08-91

EP-A-0465340	08-01-92	FR-A-	2664304	10-01-92
		AU-A-	8015991	09-01-92
		CA-A-	2046035	06-01-92

EP-A-0462883	27-12-91	FR-A-	2663651	27-12-91
		AU-A-	7917691	02-01-92
		CA-A-	2045255	22-12-91

EP-A-0465339	08-01-92	FR-A-	2664305	10-01-92
		AU-A-	8015891	09-01-92
		CA-A-	2046034	06-01-92

EP-A-0414585	27-02-91	FR-A-	2649886	25-01-91
		CA-A-	2021719	22-01-91
		JP-A-	3058916	14-03-91
		US-A-	5096455	17-03-92

GB-A-2205329	07-12-88	LU-A-	86899	19-01-89
		AU-B-	618735	09-01-92
		AU-A-	1660688	01-12-88
		BE-A-	1001113	18-07-89
		BE-A-	1001114	18-07-89
		CH-A-	672731	29-12-89
		CH-A-	672732	29-12-89
		DE-A-	3817687	15-12-88
		DE-A-	3817710	15-12-88
		FR-A-	2615730	02-12-88
		FR-A-	2615731	02-12-88
		GB-A, B	2205111	30-11-88
		JP-A-	1110613	27-04-89
		JP-A-	64003111	06-01-89
		NL-A-	8801318	16-12-88
		US-A-	4985955	22-01-91

US-A-4013404	22-03-77	Aucun		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200289
SA 58807

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/06/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2626771	11-08-89	LU-A- 87128	20-09-89
		BE-A- 1001500	14-11-89
		CH-A- 677874	15-07-91
		DE-A- 3903725	17-08-89
		GB-A, B 2215742	27-09-89
		JP-A- 1252673	09-10-89
		NL-A- 8900316	01-09-89
		US-A- 5021067	04-06-91
EP-A-0348280	27-12-89	LU-A- 87256	28-02-90
		JP-A- 2041366	09-02-90
EP-A-0271186	15-06-88	US-A- 4776857	11-10-88
		JP-B- 3025404	05-04-91
		JP-A- 63183521	28-07-88
EP-A-0425345	02-05-91	FR-A- 2653332	26-04-91
		FR-A- 2659552	20-09-91
		AU-A- 6479090	26-04-91
		CA-A- 2028046	21-04-91
		CN-A- 1051669	29-05-91
		JP-A- 3193724	23-08-91